

3 Fabricação de Nanotubos de Carbono e Grafeno

A matéria prima principal utilizada nesse trabalho, grafeno e nanotubos de carbono, é fabricada no Departamento de Física da PUC-Rio, mais precisamente no laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados. Nesse laboratório é utilizada a técnica de deposição química em fase vapor em alto vácuo (em inglês, “high vacuum chemical vapor deposition” - HVCVD).

Para a caracterização das amostras, são utilizadas as técnicas de Espectroscopia Raman com alta resolução espacial (AFM/STM-Raman NTEGRA-Spectra do fabricante ND-MDT), Microscopia Óptica (microscópio óptico metalográfico do fabricante Zeiss) e Microscopia Eletrônica de Varredura (microscópio MEV-FEG modelo JSM-6701F do fabricante JEOL).

3.1 Fabricação do Grafeno

Entre os métodos de produção de grafeno mais promissores para sua obtenção em grandes áreas, quantidades industriais e integração em qualquer dispositivo eletrônico está a deposição química na fase vapor (CVD) sobre substratos metálicos [Li et al, 2009], [Addou et al, 2012].

Durante o desenvolvimento desta tese, utilizaram-se substratos de cobre para os crescimentos de uma ou mais camadas de grafeno. O cobre forma ligações fracas com o grafeno. Além disso, as folhas de cobre (de 25 micrometros de espessura) possuem custo relativamente baixo e podem ser facilmente corroídas usando uma grande variabilidade de solventes disponíveis, viabilizando-se assim o processo de transferência do grafeno para o substrato desejado [Mattevi et al, 2011].

O crescimento do grafeno sobre o cobre é um processo relativamente simples que envolve a decomposição do gás metano sobre o substrato a uma temperatura típica de 1000 °C. Com a temperatura estabilizada em 1000°C, um fluxo de hidrogênio é mantido por 20

minutos com objetivo de retirar eventuais óxidos formados na superfície do substrato de cobre e para que os grãos do metal catalisador aumentem seu tamanho e a morfologia da superfície seja rearranjada, proporcionando assim uma deposição mais uniforme e até um certo controle sobre o número de centros de nucleação de grafeno. Apesar de o grafeno produzido ser policristalino (devido aos vários centros de nucleações induzidos durante o crescimento), as propriedades eletrônicas não foram afetadas para as aplicações presentes nesta tese.

Neste trabalho o crescimento do grafeno foi realizado em um sistema de CVD em alto vácuo que permite produzir amostras de alta qualidade e de grandes áreas. Os substratos catalizadores (cobre) são colocados em um tubo de quartzo (reator) montado em um forno tubular. Estabelece-se uma pressão base de trabalho de 8 militorr com o auxílio de uma bomba mecânica. Em seguida, um fluxo de 2 sccm (*standard centimeter cubic per minute*) de hidrogênio é liberado para dentro do tubo de quartzo fazendo a pressão total do sistema ($P_{\text{base}} + P_{\text{H}_2}$) atingir aproximadamente 70 mTorr enquanto a temperatura do forno é aumentada até 1000 °C. Uma vez atingida a temperatura de 1000 °C, a superfície do cobre é reduzida durante um intervalo de 20 minutos. Após esse intervalo de tempo, libera-se gás metano a uma pressão total ($P_{\text{base}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CH}_4}$) de 560 mTorr (acionado a partir de um controlador de fluxo *MKS*) por um intervalo de 30 minutos. Finalmente as amostras são resfriadas a uma taxa de 300 °C por minuto enquanto os fluxos de hidrogênio e metano são mantidos até o forno chegar a aproximadamente 40 °C, quando o vácuo é quebrado e as amostras de cobre com grafeno são retiradas do sistema para posterior caracterização e aplicação. A Figura 15 mostra uma representação do sistema utilizado.

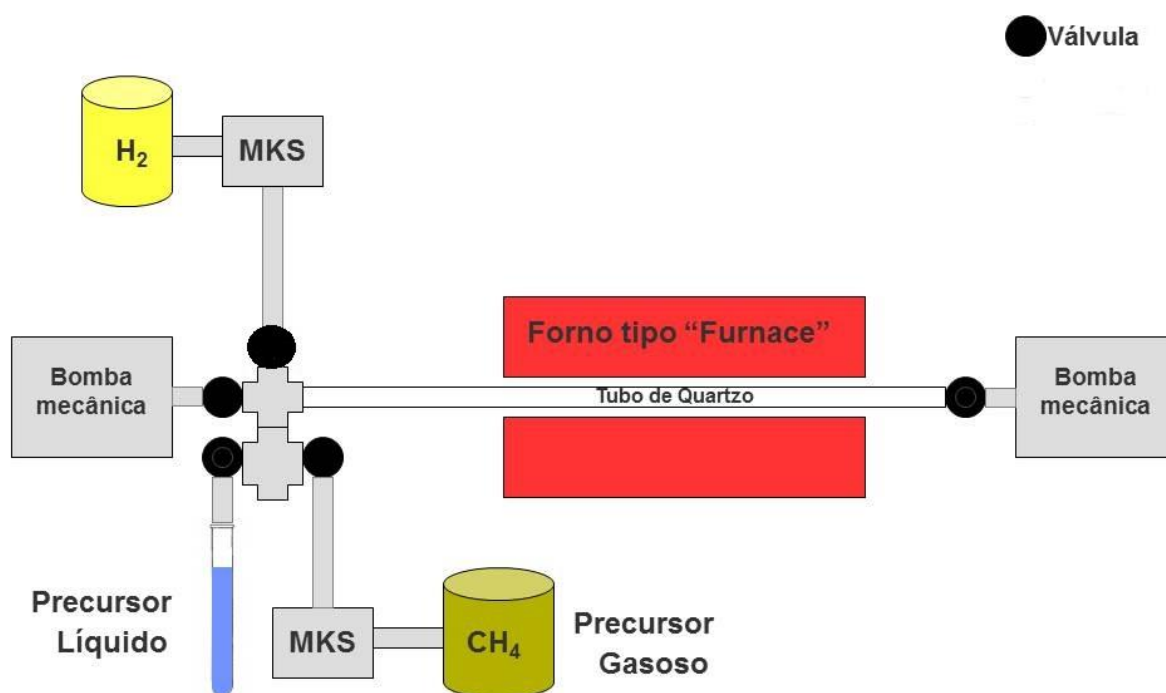


Figura 15 - Sistema CVD utilizado na produção de grafeno

Para o crescimento de grafeno de duas ou mais camadas utilizou-se Etanol como precursor devido a sua forma molecular ser propícia a formação de grafeno de camadas múltiplas [Zhou et al, 2012]. Neste caso, após o pré-tratamento térmico por 20 minutos, o vapor do álcool é liberado para dentro do tubo de quartzo fazendo a pressão total do sistema ($P_{\text{base}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{alcohol}}$) ficar em torno de 520 mTorr. O fluxo de vapor é interrompido após os 5 minutos de crescimento e as amostras são resfriadas a uma taxa de 300 °C por minuto.



Figura 16 - Foto da câmara de CVD aberta, com tubo de quartzo contendo dois pedaços de folha de cobre

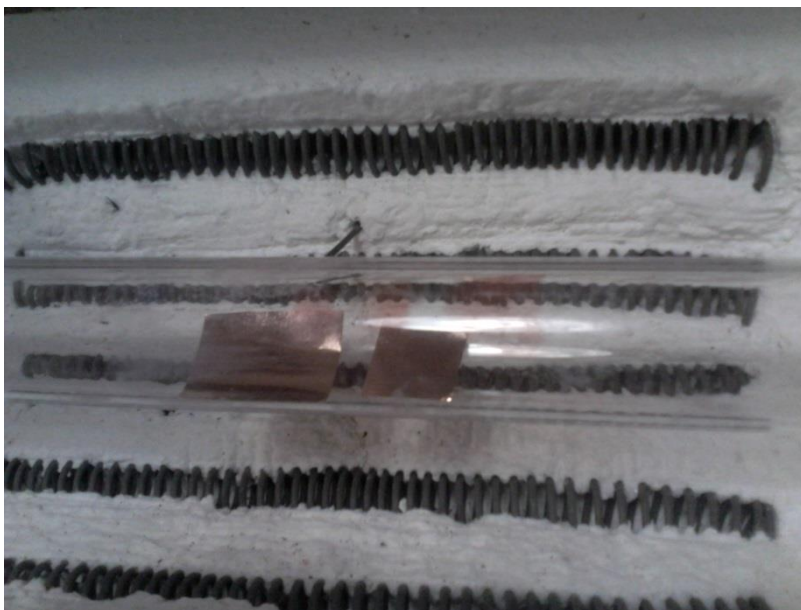


Figura 17 - Detalhe das amostras de cobre dentro do tubo de quartzo

3.2

Fabricação de Nanotubos de Carbono

Nesta tese, o crescimento dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foi realizado pela técnica de “Spray Pyrolysis”, cujo resumo será apresentado neste item.

SPRAY PYROLYSIS

A Pirólise de Spray é um método utilizado na fabricação de grandes quantidades de nanotubos. Utilizam-se catalizadores flutuantes em uma solução e posteriormente são arrastados por um fluxo. Introduce-se no reator partículas catalíticas indiretamente por meio de um fluido transportador. Isto envolve a atomização de uma solução inicialmente contida em um contenedor de vidro com ajuda de um fluxo de argônio para dentro de um tubo de quartzo pre-aquecido até a temperatura ideal para a síntese dos nanotubos.

A Figura 18 mostra a montagem do sistema de “spray pyrolysis” utilizado.

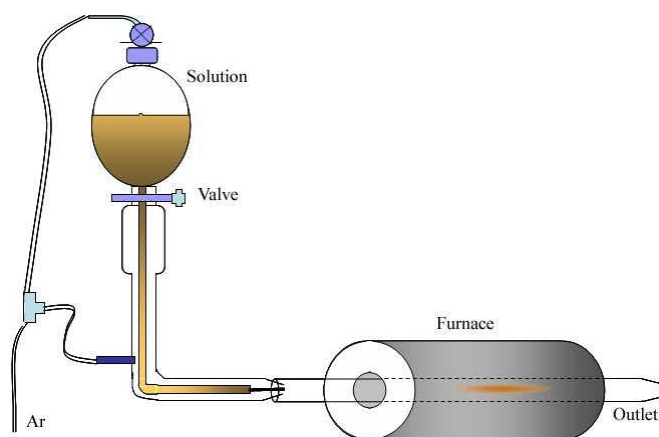


Figura 18 - Montagem do sistema de "spray pyrolysis" [copiado com permissão de Larrudé, 2011]

O crescimento dos nanotubos ocorre no espaço tridimensional do tubo de reação à temperatura elevada. O tubo de reação é normalmente aquecido até temperaturas entre 750 e 1000 °C, que correspondem às condições de decomposição térmica de cada hidrocarboneto precursor.

Ao final do processo, uma fuligem preta se acumula nas paredes do tubo de quartzo. A retirada do material do tubo é feita por raspagem. Após coleta do material, o mesmo deve ser analisado em microscópio de efeito de campo e no espectrômetro Raman.

Utilizando 2,0 wt% de ferroceno [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$] na solução de tolueno [C_7H_8] é possível produzir MWCNT com diâmetros em torno de 50nm.

A Figura 28 apresenta a imagem obtida no microscópio de efeito de campo (Field Emission Scanning Electron Microscope) JEOL JSM 6701F dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) fabricados para a pesquisa com antenas “microstrip” [Barbosa et al, 2011].

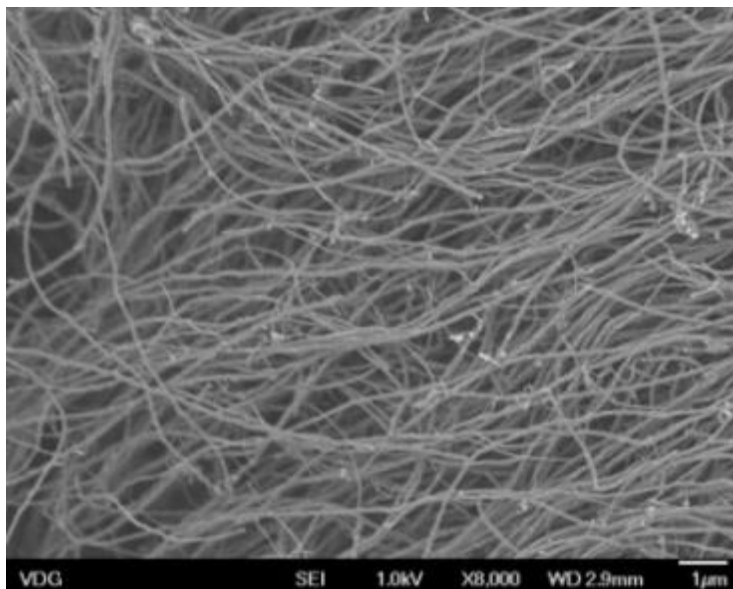


Figura 19 - Imagem dos MWCNT fabricados na PUC-Rio [Barbosa et al, 2011].

Na sequência, é realizada a espectroscopia Raman dos nanotubos fabricados e seu espectro é apresentado como na Figura 34.

De acordo com Lehman [2011], o espectro Raman dos nanotubos de carbono pode ser interpretado da seguinte forma:

- Banda G (1590 cm^{-1}): corresponde às vibrações tangenciais dos átomos de carbono grafíticos sendo, desta forma, sempre presente em nanotubos de carbono;
- Banda D (1350 cm^{-1}): sua intensidade é proporcional à presença de carbono amorfo desordenado e aos efeitos de dupla ressonância em carbonos com ligações sp^2 . A frequência do pico da banda D aumenta de acordo com o aumento da energia do laser. Este pico é devido à existência de carbono amorfo, não defeitos, nas paredes dos nanotubos;

- Banda G' ou 2D (2700 cm^{-1}): corresponde ao espalhamento de duplo fônon em torno do ponto K da zona de Brillouin. É sensível ao aumento da densidade de defeitos mas não tão significativamente quanto o modo de primeira ordem. A intensidade deste pico depende fortemente do quão metálico é o nanotubo.

A partir dessa caracterização, confirma-se a qualidade dos nanotubos fabricados, tomando-se como referência a razão de pelo menos 3:1 entre as bandas G e D.

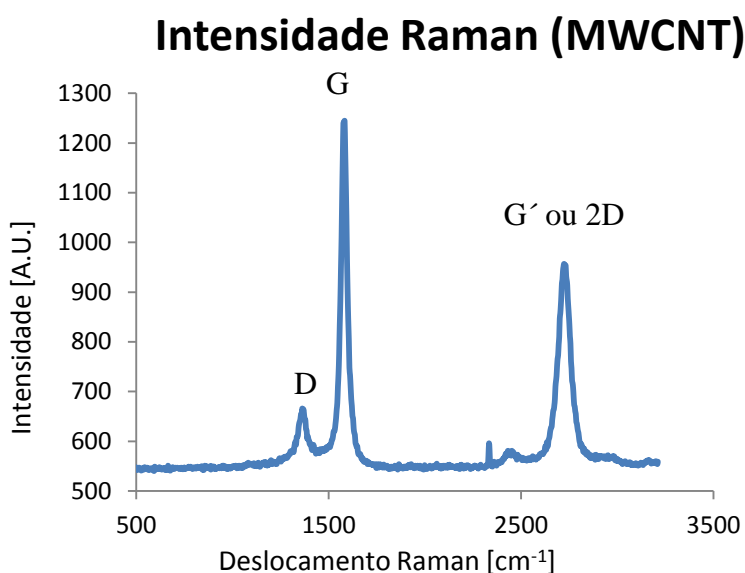


Figura 20 - Espectroscopia Raman dos MWCNT fabricados na PUC-Rio [Barbosa et al, 2011]. Os valores dos picos Raman são descritos em unidades arbitrárias (A.U.)

3.3

Fabricação de membranas poliméricas com grafeno

Foram realizadas pesquisas com membranas poliméricas sobre grafeno [Barbosa et al, 2013], sendo que o inovador processo de obtenção das amostras foi totalmente concebido na PUC [Vilani et al, 2013]. O grafeno crescido foi obtido no Laboratório de Revestimentos Protetores e Materiais Nanoestruturados do Departamento de Física da PUC-Rio e as membranas poliméricas (poliuretano) foram processadas no Departamento de Química da PUC-Rio.

A transferência direta dos filmes de grafeno para o substrato de poliuretano (PU) é realizada evaporando os solventes da solução de poliuretano/tetra-hidrofurano sobre uma folha de cobre coberta com grafeno. Neste trabalho foram utilizadas amostras com grafeno monocamada e com grafeno “multi-layer”, ou seja de múltiplas camadas.

As figuras a seguir mostram o processo de obtenção do polímero com grafeno, a corrosão do cobre e o preparo da amostra para uso.

Primeiramente, como mostra a Figura 7, é realizado o preparo dos filmes de poliuretano (PU). Os filmes de PU foram sintetizados a partir da mistura contendo 10% (massa/massa) de polímero comercial (poliuretano da série ELLASTOLLAN® fornecido pela BASF) e o solvente (tetrahidrofurano – [C₄H₈O] aproximadamente 99 % de pureza, fornecido pela VETEC®). A mistura foi submetida à agitação magnética por 24 horas para solubilização total do polímero.

Em seguida, a amostra de cobre com grafeno é colocada dentro de uma placa de petri e, por cima dela, é distribuída a solução de PU em quantidade uniforme até cobrir toda a base da placa de petri (Figura 22). A solução de PU espalhada na placa de petri foi condicionada em uma câmara hermética e mantida em temperatura ambiente durante 24 horas para evaporação total do solvente.

Após a secagem da amostra, a mesma é inserida em solução de cloreto de ferro para corrosão do cobre (Figura 53). Em seguida, a amostra é lavada em água destilada e colocada para secar em temperatura ambiente por alguns minutos.

Após a transferência direta para o PU, as membranas com grafeno foram caracterizadas utilizando-se um microscópio óptico Optical Microscope Carl Zeiss Axio Scope e um espectrômetro Raman NT-MDT NTegra Spectra (Figura 54), para confirmar a presença e a qualidade do grafeno transferido para a membrana de poliuretano. A imagem obtida no microscópio óptico é apresentada na Figura 25.

Para permitir comparação entre as membranas, foi produzida também uma membrana polimérica sem grafeno, mas que também passou por todo o processo de adesão ao cobre (cobre puro, sem grafeno), evaporação do solvente, corrosão do cobre, lavagem e secagem.

Cabe ressaltar que a análise dos resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman é baseada nas medidas das relações I_D/I_G e I_{2D}/I_G das bandas D, G e 2D. A fig. 12 apresenta a comparação entre os espectros Raman de: amostra de grafeno (monocamada) sobre cobre; amostra de PU sem grafeno, e amostra de PU com grafeno (monocamada). Por sua vez, a fig.

13 mostra o gráfico comparativo entre os espectros Raman da amostra de PU sem grafeno; amostra de PU com uma camada, duas camadas e múltiplas camadas de grafeno.

Os resultados dos testes e seus comentários serão apresentados no capítulo que versa sobre “dispositivos de microondas”.

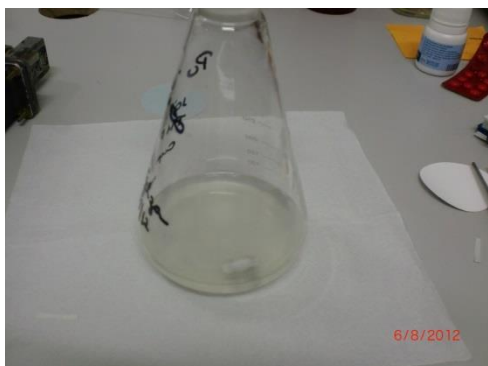


Figura 21 - preparo da solução de poliuretano (PU)



Figura 22 - solução de PU sobre amostra de cobre com grafeno

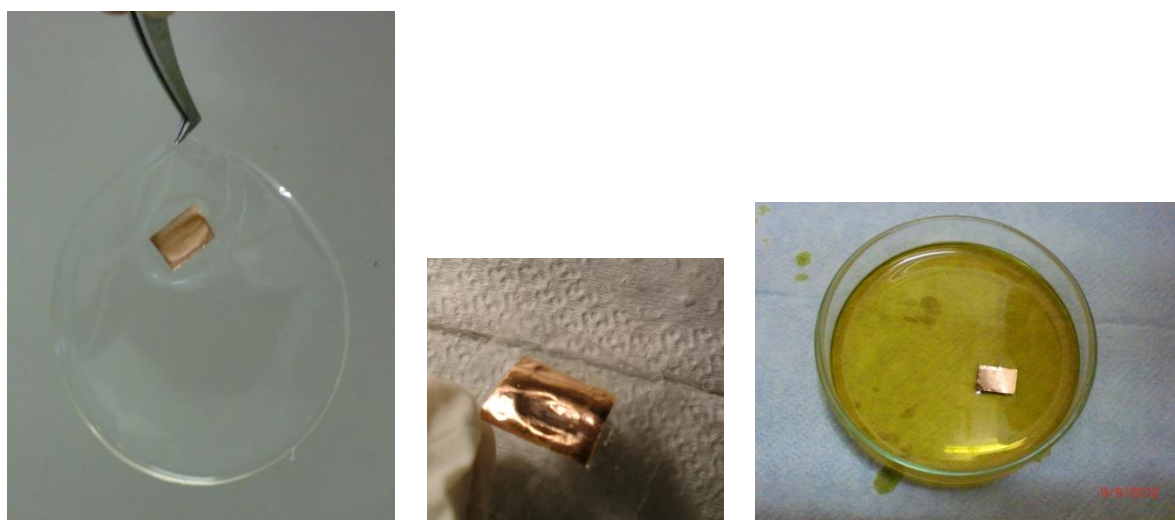


Figura 23 - Polímero sobre grafeno em substrato de cobre. À esquerda, ao ser retirado da placa de petri; ao centro, após ser recortado para manuseio; à direita, durante a corrosão do cobre.

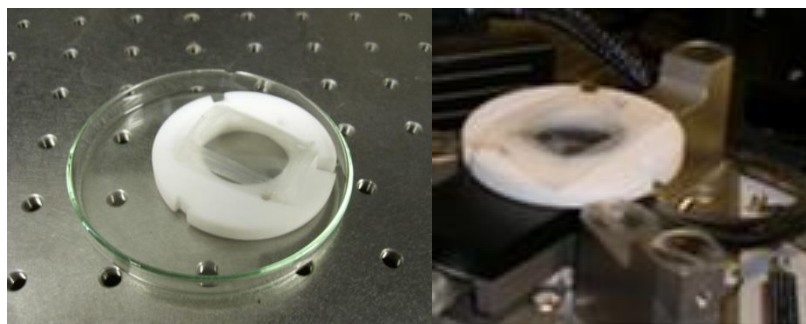


Figura 24 - Grafeno sobre polímero pronto para uso (esq.) e durante testes no espectrômetro Raman (dir.)

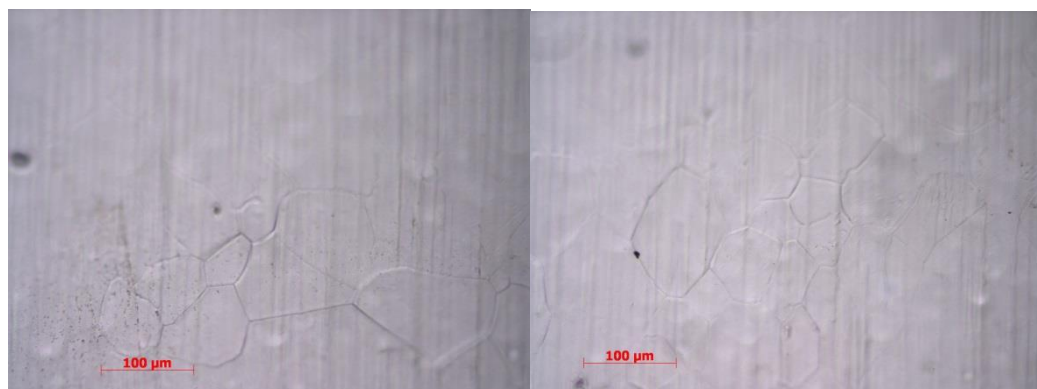


Figura 25 - Imagens de microscopia óptica da amostra de PU com grafeno de uma camada.

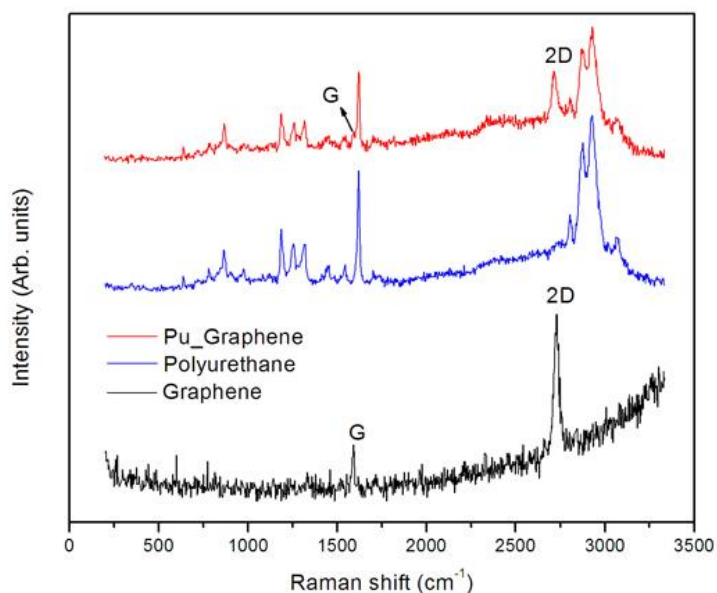


Figura 26 – Comparação entre os espectros Raman da amostra de grafeno sobre cobre (preto/linha inferior); amostra de PU sem grafeno (azul/linha do meio), e amostra de PU com grafeno de uma camada (vermelho/linha superior).

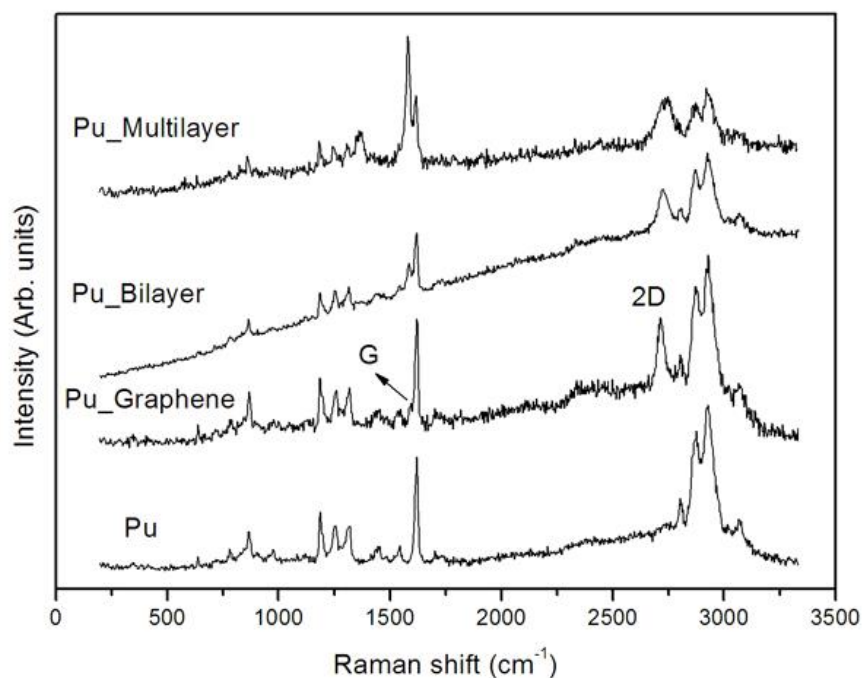


Figura 27 – Comparação entre os espectros Raman da amostra de PU sem grafeno (Pu); amostra de PU com uma (Pu_Graphene), duas (Pu_Bilayer) e múltiplas camadas (Pu_Multilayer) de grafeno.

3.4

Comentários finais do capítulo

A partir da fabricação e caracterização das amostras de grafeno e nanotubos de carbono nos laboratórios da PUC-Rio, tornou-se viável realizar pesquisas sem depender de importação desses produtos, o que também agiliza o trabalho.

Destaca-se o pioneirismo da transferência direta do grafeno sobre membranas poliméricas. Este procedimento é inovador pois não utiliza GO (grafeno-óxido) e também não passa por esfoliação nem nanolitografia, obtendo-se um grafeno de alta qualidade, seja monocamada, bicamada ou multicamada.

Desta forma, o presente capítulo apresentou os métodos de fabricação e caracterização do grafeno e dos nanotubos de carbono com os quais foi possível realizar pesquisas com compósitos de nanotubos de carbono, com grafeno sobre cobre em filtros de microondas, com grafeno sobre membranas poliméricas em materiais absorvedores de RF, com grafeno sobre substratos dielétricos em dispositivos de microondas bem como com grafeno sobre fibras ópticas e conectores ópticos. Esses dispositivos serão apresentados nos capítulos 4 e 5.